

УДК 665.765

В.В. Юдіна, В.Д. Суховерхов

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ СЕРЕДЬНОГО ТА ОСНОВНОГО ДІАЛКІЛДИТІОФОСФАТІВ ЦИНКУ

Neutral and basic zinc diisobutyldithiophosphate (ZDDP) were synthesized and their structure was investigated. Diisobutyldithiophosphoric acid, neutral and basic ZDDP chemical composition was confirmed by elemental analysis. Obtained neutral and basic ZDDP differed by physical-chemical properties. IR-spectra comparison of neutral and basic ZDDP shows absence of absorption band which corresponds to hydroxyl group. XRD investigation neutral and basic ZDDP results in definite formulas and structures. Basic ZDDP is tetranuclear zinc complex with six organic ligands, and oxygen atom in centre of tetrahedron formed by four zinc atoms. Such structure give extensionality to basic ZDDP molecule and give an explanation to differ physical-chemical and antiwear properties. Thus by complex of proposed methods structure of such substances can be discovered for purposeful synthesis.

Вступ

Діалкілдитіофосфати металів, як правило цинку (ЦДДФ), найуспішніші добавки, які були винайдені більше 60-ти років тому і використовуються донині майже в усіх змащувальних оливах. Увага до цих добавок не зменшується і сьогодні, що пояснюється їхньою ефективністю та багатофункціональною дією. Діалкілдитіофосфати цинку в змащувальних оливах покращують їхні антиокиснювальні, антикорозійні та протизношувальні властивості.

Функціональні властивості діалкілдитіофосфатних добавок залежать не тільки від типу і будови радикала та природи центрального атома, але й від вмісту в них середніх та основних солей. Наявність останніх зумовлена тим, що цинк здатний легко утворювати солі основного характеру як з мінеральними, так і з органічними кислотами [1, 2]. Діалкілдитіофосфати цинку є цікавими системами з точки зору координаційної хімії, оскільки вони можуть утворювати метал-лігандні комплекси, в яких ліганди можуть виконувати різні структурні функції — монодентантні, бідентантні (хелатно-термінальні та місткові) або комбіновані тридентантні.

Більшість досліджень спрямовані на вивчення протизношувальних властивостей. Дослідження засвідчили, що протизношувальні плівки на поверхні тертя утворюються не молекулами дитіофосфатів, а продуктами їхнього розкладу, які утворюють тонку негативно заряджену плівку, яка є поліфосфатом цинку та заліза і містить сульфід металів. Використання рентгенофазового аналізу і ОЖЕ-спектроскопії підтвердило складну структуру плівки, в якій нижній шар сірковмісного матеріалу закритий

острівцями плівки з високим вмістом фосфору і меншим вмістом сірки [3–6]. За результатами досліджень [7] основний діалкілдитіофосфат цинку утворює поліфосфатні плівки на поверхні металу за температури на 25 °C вищій, ніж середній. Протизношувальні властивості залежно від будови радикала знижуються у такому ряді [8]: вторинний алкіл > первинний алкіл > арил.

Основним методом отримання діалкілдитіофосфатів є взаємодія спиртів різної структури з пентасульфідом фосфору та наступною нейтралізацією отриманих діалкілдитіофосфорних кислот оксидами або гідроксидами металів.

Раніше було здійснено низку спроб встановлення структур основного діалкілдитіофосфату цинку. Вперше основний діалкілдитіофосфат цинку виділили як побічний продукт при отриманні ди-*n*-бутилдитіофосфату й ідентифікували його як основну подвійну сіль [9].

Автори [10, 11], враховуючи схильність цинку до утворення координаційних зв'язків, структуру основного діалкілдитіофосфату цинку подавали у вигляді основної солі, основної подвійної солі або хелатної сполуки.

Подальші дослідження показали, що структура основного діалкілдитіофосфату складніша і потребує подальшого вивчення. Невизначеність із структурою не дає можливості детальніше дослідити механізми утворення трибоплівок.

Постановка задачі

Дослідження структури середнього та, насамперед, основного діалкілдитіофосфату цинку є важливим завданням, вирішення якого відкриє шлях до цілеспрямованого синтезу додат-

ків із заданими властивостями. Тому метою дослідження є синтез індивідуальних діалкілдитіофосфатів цинку середнього та основного типів на основі ізобутилового спирту та вивчення їхніх структур.

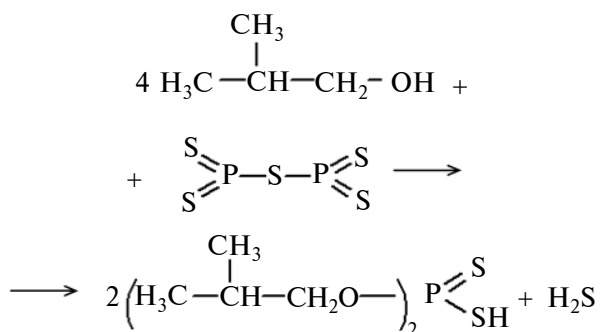
Методика експерименту

Як вихідну сировину для отримання основного діізобутилдитіофосфату цинку використовували ізобутиловий спирт, пентасульфід фосфору, оксид цинку, гідроксид цинку.

Основний діізобутилдитіофосфат цинку синтезували за схемою:

- 1) ізобутиловий спирт + пентасульфід фосфору → діізобутилдитіофосфорна кислота;
- 2) діізобутилдитіофосфорна кислота + оксид цинку → середній діізобутилдитіофосфат цинку;
- 3) середній діізобутилдитіофосфат цинку + гідроксид цинку → основний діізобутилдитіофосфат цинку.

Діізобутилдитіофосфорну кислоту отримували за відомою методикою [9, 12, 13] за реакцією

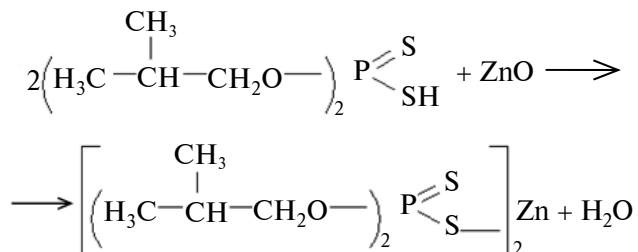


Якість отриманої діізобутилдитіофосфорної кислоти оцінювали за вмістом елементів. Результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Елементний склад діізобутилдитіофосфорної кислоти

| Продукт | Масова частка елементів, % | | | |
|---------------------------------|----------------------------|--------------|------------------|--------------|
| | Фосфор | | Сірка | |
| | Експериментальне | Розрахункове | Експериментальне | Розрахункове |
| Діізобутилдитіофосфорна кислота | 12,61 | 12,79 | 26,3 | 26,49 |

Середній діізобутилдитіофосфат цинку отримували нейтралізацією діізобутилдитіофосфорної кислоти оксидом цинку в середовищі вуглеводневого розчинника за реакцією



Мольне відношення реагентів діізобутилдитіофосфорна кислота:оксид цинку витримували на рівні 2:1,5. Реакцію вели дозуванням оксиду цинку до кислоти, використовуючи як розчинник гексан ($t_{\text{кип}} = 68,7^\circ\text{C}$). Швидкість додавання оксиду цинку була такою, щоб температура реакційної суміші не перевищувала 40°C . Після додавання всієї кількості оксиду цинку температуру реакційної суміші підвищували до 60°C і витримували впродовж години. Залишок оксиду цинку відділяли центрифугуванням (5000 об/хв, 30 хв). Потім від реакційної суміші відігнали гексан та воду ($t = 80-90^\circ\text{C}$ і під вакуумом). Продукт реакції перекристалізовували кілька разів із гексанового розчину. В результаті отримали безбарвні кристали – середній діізобутилдитіофосфат цинку з температурою плавлення $110-110,5^\circ\text{C}$, що відповідає літературним даним [9], і загальним лужним числом – 0 мг КОН/г.

Результати елементного аналізу середнього діізобутилдитіофосфату цинку наведено в табл. 2.

Основний діізобутилдитіофосфат цинку отримували взаємодією середнього діізобутилдитіофосфату цинку з гідроксидом цинку за реакцією

Таблиця 2. Елементний склад середнього діізобутилдитіофосфату цинку

| Продукт | Масова частка елементів, % | | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------|--------------|------------------|--------------|------------------|--------------|
| | Фосфор | | Цинк | | Сірка | |
| | Експериментальне | Розрахункове | Експериментальне | Розрахункове | Експериментальне | Розрахункове |
| Середній діізобутилдитіофосфат цинку | 11,30 | 11,31 | 11,92 | 11,95 | 23,39 | 23,41 |



Реакцію вели в реакторі з перемішувальним пристроєм і зворотнім холодильником. Мольне співвідношення гідроксиду цинку до середнього діізобутилдитіофосфату цинку становило 1,1:1. Компоненти завантажували при кімнатній температурі, як розчинник використовували гексан, як промотор — воду. Реакцію вели в діапазоні температур 50–68 °С впродовж двох годин. Надлишок гідроксиду цинку відділяли центрифугуванням (5000 об/хв, 30 хв). Продукт реакції кілька разів перекристалізовували з гексанового розчину. В результаті було виділено безбарвні кристали — основний діізобутилдитіофосфат цинку з температурою плавлення 152–154 °С та загальним лужним числом 64,47 мг КОН/г. Результати елементного аналізу наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Елементний аналіз основного діізобутилдитіофосфату цинку

| Продукт | Масова частка елементів, % | | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------|-------|-------|-------|-------|------|
| | P | S | Zn | O | C | H |
| Основний діізобутилдитіофосфат цинку | 10,74 | 22,34 | 15,18 | 11,90 | 33,44 | 6,40 |

Для встановлення структур синтезованих сполук використовували методи ІЧ-спектроскопії та рентгеноструктурного аналізу (РСА). ІЧ-спектри отримували на спектрофотометрі Specord-75IR, а

РСА виконували на дифрактометрі “Хcalibur-3” (випромінювання MoK_α, графітовий монохроматор, ω-сканування, 2θ_{макс} = 50°). Структура середнього й основного діізобутилдитіофосфатів цинку розшифрована прямим методом за комплексом програм SHELXTL. Положення атомів водню розраховані геометрично й уточнені за моделлю “наїзник” з $U_{\text{ізо}} = nU_{\text{ска}}$ неводневого атома, зв’язаного з цим водневим ($n = 1,5$ для метильних і $n = 1,2$ для решти атомів водню).

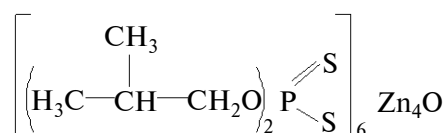
Результати й обговорення

ІЧ-спектри середнього й основного діізобутилдитіофосфатів цинку (рис. 1) засвідчили наявність в основному діізобутилдитіофосфаті цинку зв’язку Zn—O — сильна смуга поглинання на частоті 480 см⁻¹ та відсутність ОН-групи.

Отримані результати дають підстави стверджувати, що основний діізобутилдитіофосфат цинку не є подвійною сіллю



Найімовірніше основний діізобутилдитіофосфат цинку являє собою сполуку, аналогічну основним комплексним солям цинку або берилію [1, 2]



З метою встановлення істинної структури основного та середнього діізобутилдитіофосфатів цинку здійснено рентгеноструктурні дослідження відповідних монокристалів.

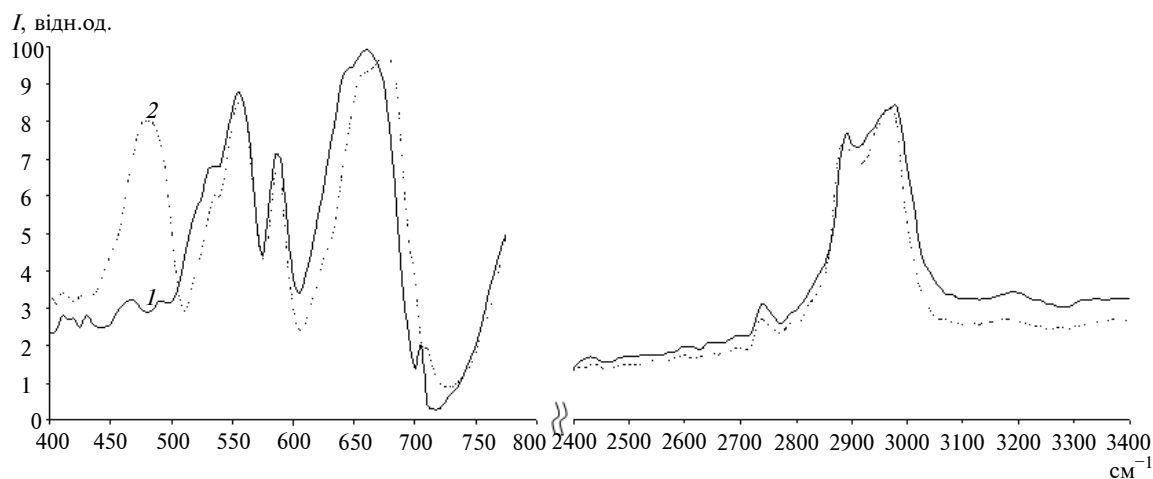


Рис. 1. ІЧ-спектри діізобутилдитіофосфатів цинку: 1 — середній; 2 — основний

Кристали середнього діізобутилдитіофосфату цинку – триklinні, $\text{Zn}_2\text{S}_8\text{P}_4\text{O}_8\text{C}_{32}\text{H}_{75}$ за температури 103 K, $a = 11,4802 \text{ \AA}$, $b = 17,9798 \text{ \AA}$, $c = 25,6416 \text{ \AA}$, $\alpha = 92,961^\circ$, $\beta = 90,040^\circ$, $\gamma = 95,709^\circ$, $V = 5259,38 \text{ \AA}^3$, $M_r = 1099,02$, $Z = 4$, просторова група $P1$, $d_{\text{розн}} = 1,388 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,391 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 2316$.

Структуру середнього діізобутилдитіофосфату цинку, яка узгоджується з результатами роботи [14], наведено на рис. 2.

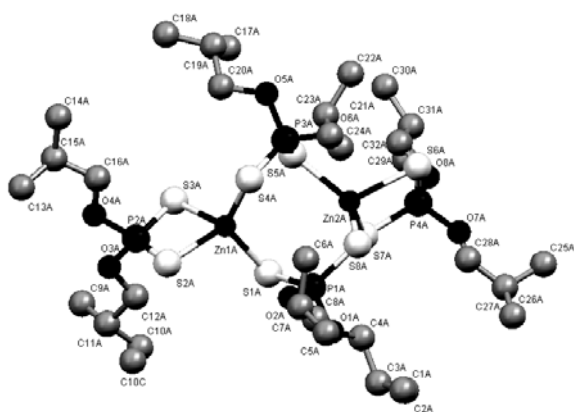


Рис. 2. Структура середнього діізобутилдитіофосфату цинку

Молекула середнього діізобутилдитіофосфату цинку є біядерним комплексом цинку з чотирма елементоорганічними лігандами, два з яких є містковими, а інші два – термінальними. Термінально хелатний тип лігандів утворює мале чотиричленне Zn-S-P-S кільце. Кожний атом Zn скоординований двома атомами сірки двох місткових лігандів і двома атомами сірки одного термінального.

Координаційні поліедри атомів цинку є сильно виродженими тетраедрами, утвореними за рахунок різниці двох типів лігандів, що скоординовані навколо атома цинку. Атоми фосфору містяться в тетраедрі, сформованому з двох атомів сірки та двох атомів кисню. Значення валентних кутів при атомі металу змінюються в інтервалі $86,00$ – $127,67^\circ$. Довжини зв'язків Zn-S місткових лігандів ($2,2919$ – $2,3305 \text{ \AA}$) коротші, ніж термінальних ($2,359$ – $2,429 \text{ \AA}$).

Металоцикли мають конформацію твіствання, де атоми $\text{Zn}(1)$, $\text{Zn}(2)$, $\text{S}(1)$, $\text{S}(5)$ лежать в основі, а атоми $\text{P}(1)$, $\text{P}(3)$, $\text{S}(4)$, $\text{S}(8)$ відхиляються від площини на $1,395$, $1,435$, $2,098$, $2,161 \text{ \AA}$. Естерні замісники містяться в $+sc$ і $-sc$ конформаціях (значення торсійних кутів змінюються в інтервалі 53 – 56° , -63 – 50° . У крис-

талі виявлено слабкий міжмолекулярний водневий зв'язок $\text{C}(5\text{A})-\text{H}(5\text{AB})\dots\text{S}(3\text{B})' 1 + x, y, z, \text{H}\dots\text{S} 2,88 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{H}\dots\text{S} 146,6^\circ$.

Кристали основного діізобутилдитіофосфату цинку ромбічні, $\text{Zn}_4\text{S}_{12}\text{P}_6\text{O}_{13}\text{C}_{48}\text{H}_{108}$ за температури 103 K, $a = 13,3318 \text{ \AA}$, $b = 22,5007 \text{ \AA}$, $c = 26,9513 \text{ \AA}$, $V = 8084,9 \text{ \AA}^3$, $M_r = 1725,36$, $Z = 4$, просторова група $\text{P}2_12_12_1$, $d_{\text{розн}} = 1,417 \text{ г/см}^3$, $\mu = 1,649 \text{ мм}^{-1}$, $F(000) = 3608$. Структуру основного діізобутилдитіофосфату цинку (рис. 3) визначали за методикою розшифрування, яка використовувалася і для середнього діізобутилдитіофосфату цинку.

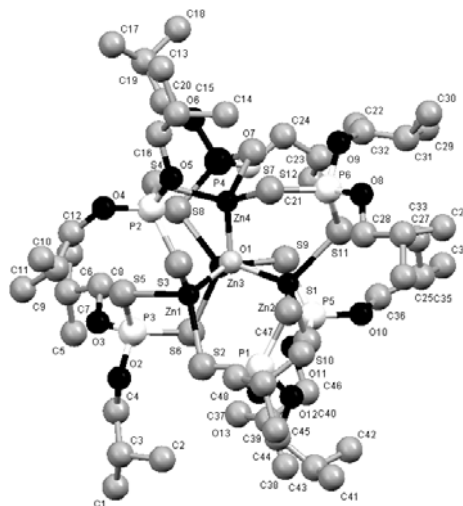


Рис. 3. Структура основного діізобутилдитіофосфату цинку

Молекула основного діізобутилдитіофосфату цинку є чотирядерним комплексом цинку з шістьма органічними лігандами й атомом кисню, який розміщений у центрі тетраедра, утвореного атомами цинку.

Кожен атом цинку скоординований трьома атомами сірки місткових лігандів і атомом кисню. Координаційні поліедри атомів цинку є тетраедрами. Значення валентних кутів при атомах металів змінюються в інтервалі $103,16$ – $118,8^\circ$. Довжини зв'язків Zn-S ($2,336$ – $2,362 \text{ \AA}$) і P-S ($1,985$ – $2,006 \text{ \AA}$) значною мірою вирівняні, що вказує на делокалізацію негативного заряду між атомами сірки ліганда.

Атоми $\text{C}(9)$ і $\text{C}(10)$ ізобутильного замісника при атомі $\text{O}(4)$ органічного ліганда розупорядковані у двох положеннях із заселеністю 50 % до 50 %.

Металоцикли мають конформацію твіствання (параметри складчастості змінюються в інтервалах $\theta = 73,5$ – $86,8$, $\psi = 13,8$ – $27,6$, $S =$

= 0,97–1,02). Ізобутильні замісники мають різну конформацію в лігандах. Замісники при атомах O(2), O(3), O(6), O(8), O(10) перебувають в +sc-конформації (значення торсійних кутів O–C–C–H змінюються в інтервалі 54–62°), а при O(4), O(5), O(7) і O(11) в –sc-конформації (торсійні кути O–C–C–H –69––58°). При атомах O(12) і O(13) ізобутильні замісники мають ар-конформацію (торсійні кути O–C–C–H –175–179°).

У кристалі виявлено слабкий міжмолекулярний водневий зв'язок C(40)–H(40A)...S(3)^{1–x}, –0,5+y, 0,5–z, H...S 2,82 Å, C–H...S 165,6°.

Отже, основний діізобутилдитіофосфат цинку є об'ємною комплексною сполукою, що узгоджується з основними положеннями неорганічної хімії стосовно структури основних солей цинку та слабких органічних кислот [1, 2]. Саме цим пояснюється відмінність у структурі адсорбційних плівок середніх і основних дитіофосфатів цинку на поверхні металів.

Висновки

У ході дослідження вперше синтезовано та встановлено структуру основного діізобутилдитіофосфату цинку. Показано, що основний діізобутилдитіофосфат цинку є чотириядерною комплексною сполукою, в якій чотири атоми цинку скоординовані навколо центрального атома кисню і оточені шістьма органічними лігандами. Експериментально встановлений елементний склад основного діізобутилдитіофосфату цинку збігається із розрахунковим згідно з брутто-формулою (Zn₄S₁₂P₆O₁₃C₄₈H₁₀₈), встановленою РСА. Така структура надає молекулі комплексу об'ємності та пояснює відмінність його фізико-хімічних і протизношувальних властивостей від властивостей середнього діізобутилдитіофосфату цинку. Подальше комплексне дослідження взаємозв'язку структури із фізико-хімічними та функціональними властивостями синтезованих дитіофосфатів відкриє шлях до цілеспрямованого синтезу окремого класу органічних сполук із заданими властивостями.

1. Коттон Ф., Уилкінсон Дж. Современная неорганическая химия: в 3 т. – М.: Мир, 1969. – Т. 2. – 494 с.
2. Некрасов В.В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – Т. 2. – 688 с.
3. Minfray C., Mogne T.Le, Lubrecht A.A., Martin J.-M. Experimental Simulation of Chemical Reactions Between ZDDP Tribofilms and Steel Surfaces During Friction Processes // Tribology Letters. – 2006. – N 2. – P. 115–125.
4. Bird R.J., Galvin G.D. The Application of Photoelectron Spectroscopy to the Study of e. p. Films on Lubricated Surfaces // Wear. – 1976. – N 37. – P. 143–167.
5. Bird R.J., Coy R.C. and Hutton J.F. The Preparation and Nature of Surface Films from Zinc Dialkyl dithiophosphate // Trib. Trans. – 1980. – 23. – Is. 2. – P. 121–130.
6. Georges J.M., Martin J.M., Mathia T. et al. Mechanism of Boundary Lubrication with Zinc Dithiophosphate // Wear. – 1979. – 53. – Is. 1. – P. 9–30.
7. Yamaguchi E.S., Primer R.L., Aragon S.R., Labrador E.Q. Dynamic Light Scattering Studies of Basic Diisobutyl Zinc Dithiophosphate // Trib. Trans. – 1998. – N 41. – P. 233.
8. Bennett P.A. A Surface Effect Associated with the Use of Oils Containing Zinc Dialkyl Dithiophosphate // Ibid. – 1959. – 2. – Is. 1. – P. 78–90.
9. Wystrach V.P., Hook E.O. and Christopher C.L.M. Costs of Oil Mist Control Installations // J. Org. Chem. – 1956. – N 21. – P. 705.
10. Борщевский С.Б., Меджибовский А.С., Левитина И.С. и др. Новое поколение отечественных дитиофосфатных присадок // Мир нефтепродуктов. – 2000. – № 2. – С. 6–8.
11. Санин П.И., Шер В.В., Чернявская Л.Ф. и др. О механизме действия антиокислителей типа диалкилдитиофосфатов металлов. Присадки к маслам // Тр. II-й всесоюзн. науч.-техн. совещ. – М.: Химия, 1966. – С. 183–190.
12. Виноградова И.Э. Противоизносные присадки к маслам. – М.: Химия, 1972. – 272 с.
13. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.: Химия, 1985. – 312 с.
14. Menzer S., Phillips J.R., Slawin A.M.Z. et al. Structural Characterisation of Basic Zinc O,O-dialkyl Dithiophosphate and Two Isomeric Examples of Zinc Monothio phosphates // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 3269.